

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

✓ Select All  
✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format  
Display Selected Free

1. □ 11/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0009109403

WPI Acc no: 1999-029069/199903

XRAM Acc no: C1999-009331

Reduced protein obtained from animal body hairs used to form e.g. sheets – obtained by reducing hairs in aqueous medium containing protein modifiers, removing soluble components, fragmenting and ripening  
Patent Assignee: SEIWA KASEI CO LTD (SEIX); YAMAUCHI K (YAMA-I)  
Inventor: YAMAUCHI K

Patent Family ( 2 patents, 1 countries )

| Patent Number | Kind | Date     | Application Number | Kind | Date     | Update | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 10291999   | A    | 19981104 | JP 1997116374      | A    | 19970418 | 199903 | B    |
| JP 3891509    | B2   | 20070314 | JP 1997116374      | A    | 19970418 | 200721 | E    |

Priority Applications (no., kind, date): JP 1997116374 A 19970418

Patent Details

| Patent Number | Kind | Lang | Pgs | Draw | Filing Notes                         |
|---------------|------|------|-----|------|--------------------------------------|
| JP 10291999   | A    | JA   | 8   | 0    |                                      |
| JP 3891509    | B2   | JA   | 13  |      | Previously issued patent JP 10291999 |

## Alerting Abstract JP A

Reduced protein or aqueous dispersion is obtained by (a) reducing animal body hairs with reducing agents in an aqueous medium containing (i) protein-modifiers and optionally (ii) surfactants, (b) removing soluble components, (c) fragmenting and ripening the insoluble components with reducing agents and (d) purifying the fragments.

The hairs preferably include human hairs, horse hair, cow hairs or bird hair. The reducing agent includes 2-mercaptoethanol, thioglycolic acid, tripropylphosphine or Na hydrogensulphite. The modifier includes urea, thiourea, guanidine or  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{OH}]$ .

USE – The reduced protein is polymerised to give macromolecule articles e. g. films, sheets, capsules or sponges.

ADVANTAGE – Articles with good biodegradability are obtained efficiently and stably.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: REDUCE; PROTEIN; OBTAIN; ANIMAL; BODY; HAIR; FORM; SHEET; AQUEOUS; MEDIUM; CONTAIN; MODIFIED ; REMOVE; SOLUBLE; COMPONENT; FRAGMENT; RIPENING

## Class Codes

## International Patent Classification

| IPC           | Class Level | Scope | Position | Status | Version Date |
|---------------|-------------|-------|----------|--------|--------------|
| C07K-0001/107 | A           | I     | F        | R      | 20060101     |
| C07K-0001/14  | A           | I     | L        | R      | 20060101     |
| C07K-0014/46  | A           | I     | L        | R      | 20060101     |
| C08L-0089/04  | A           | I     | L        | R      | 20060101     |
| C07K-0001/107 | A           | I     | L        | B      | 20060101     |
| C07K-0001/14  | A           | I     | L        | B      | 20060101     |
| C07K-0014/46  | A           | I     | F        | B      | 20060101     |
| C08L-0089/04  | A           | I     | L        | B      | 20060101     |
| C07K-0001/00  | C           | I     | L        | R      | 20060101     |
| C07K-0014/435 | C           | I     | L        | R      | 20060101     |
| C08L-0089/00  | C           | I     | L        | R      | 20060101     |
| C07K-0001/00  | C           | I     |          | B      | 20060101     |
| C07K-0014/435 | C           | I     |          | B      | 20060101     |
| C08L-0089/00  | C           | I     |          | B      | 20060101     |

File Segment: CPI

DWPI Class: B04

Manual Codes (CPI/A-N): B04-N02; B11-C06; B12-M11C

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

✓ Select All  
✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected Format  
Free

© 2007 Dialog, a Thomson business

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-291999

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 7 K 14/46  
1/107  
1/14  
C 0 8 L 89/04

識別記号

F I  
C 0 7 K 14/46  
1/107  
1/14  
C 0 8 L 89/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-116374

(22)出願日 平成9年(1997)4月18日

(71)出願人 592005788

山内 清

大阪府河内長野市北青葉台27-19

(71)出願人 000147213

株式会社成和化成

大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

(72)発明者 山内 清

大阪府河内長野市北青葉台27-19

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

(54)【発明の名称】 高等動物体毛由来の還元タンパク質またはその水性媒体分散液およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛から、高分子量成分が多く、かつ架橋可能なチオール基を有していてフィルム、シートなどの高分子成形品の作製が可能で、しかも生分解性を有する還元タンパクまたはその水性媒体分散液を製造する。

【解決手段】 人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛を、水性媒体中、タンパク質変成剤またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元し、還元剤の存在下で、細片化と加温熟成した後、分離精製することによって、高等動物体毛由来の還元タンパク質またはその水性媒体分散物を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛を、水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元し、還元剤の存在下で、細片化と加温熟成した後、分離精製して得られたことを特徴とする高等動物体毛由来の還元タンパク質またはその水性媒体分散物。

【請求項2】 人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛を、水性媒体中、タンパク質変成剤またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元し、還元剤の存在下で、細片化と加温熟成した後、分離精製することを特徴とする高等動物体毛由来の還元タンパク質またはその水性媒体分散物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高等動物体毛由来の還元タンパク質またはその水性媒体分散物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、高分子量成分が多く、かつ架橋可能なチオール基を有し、しかも生分解性を有する高等動物体毛由来の還元タンパク質またはその水性媒体分散物およびその製造方法に関する。本発明によって得られる還元タンパク質は、架橋可能なチオール基を有することと、高分子量成分が多いという特性を利用して、たとえば膜、フィルム、繊維、スポンジなどの高分子成形品の製造に好適に使用され、それらの高分子成形品は、生分解性を有して、投棄された場合、微生物によって分解するので、自然環境の保護に役立つという優れた特性を有している。

## 【0002】

【従来の技術】人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛は外層と内層に分けられる。外層はスケールと呼ばれる薄い板状のクチクル細胞であり、内層はケラチンタンパク（蛋白）質を主成分とするコルテックス細胞から成っている。上記のような高等動物体毛を還元抽出して得られるケラチンペプチドやその誘導体は、既に毛髪化粧料、繊維染色剤、織物改質剤などの配合剤として利用されている。

【0003】また、毛髪、羊毛などの組織中に構造タンパクとして存在するケラチンは、従来から、フィルム、繊維などの産業素材原料として注目されてきた。しかしながら、ケラチンは、通常の溶媒に対して不溶ないしは難溶であるため、溶液状態を経て二次加工に利用するには、加水分解により大幅に短分子量化するか、あるいはケラチンのジスルフィド結合の還元処理をするか、あるいは生成したチオール基の化学処理（アルキル化反応など）による不可逆的修飾を施さなければ利用することができなかった。

【0004】すなわち、これまで、ケラチンを溶液状態を経て二次加工に利用するには、羊毛などのケラチン含有物質を酸、アルカリまたは酵素により加水分解して短

分子量化したケラチン加水分解物の水溶液として利用するか、あるいは還元剤と尿素などのタンパク質変成剤との共用によりケラチンのジスルフィド結合をチオール基に還元して生成した還元ケラチンの水溶液として利用するか、あるいは上記の還元ケラチンのチオール基の再結合防止のためにモノヨード酢酸によりアルキル化誘導体にするか、あるいは亜硫酸ナトリウム／テトラチオン酸ナトリウムにより $S-SO_3^-Na^+$ 化することによって不可逆的に化学修飾したケラチン誘導体の水溶液として利用されてきた。

【0005】一方、高等動物体毛の10～20重量%を占めるスケールはエキソクチクルとエンドクチクルを主成分とするが、これらのクチクル細胞由来のタンパク質はタンパク質分子間のイソペプチド結合やホスホアミド結合によって架橋されている上に、アミノ酸としてハーフシステインを多量に含んでいて（エキソクチクルでは全アミノ酸の20～30モル%を占める）、タンパク質分子間をジスルフィド結合（ $S-S$ ）によって架橋しているため、化学薬品に対して高い抵抗性を示し、かつ、いかなる溶媒に対しても不溶であり、このクチクル細胞由来のタンパク質を産業用素材として利用しようとする試みを阻む原因となっていた。

【0006】これらのケラチンタンパク質やクチクル細胞由来のタンパク質を産業用素材として利用する方法として、本発明者は、特開平6-100500号公報において高分子量の還元ケラチンの製造方法を開示し、また、クチクル細胞由来のタンパク質の利用に関しては特開平6-336499号公報において動物クチクル細胞由来の不溶性還元タンパクの製造方法を開示してきた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報における製造方法では、可溶性の還元ケラチンタンパクと不溶性の還元クチクルタンパクを分離する必要があり、製造工程が複雑になり、そのぶん収率も低下するという問題があった。また、還元クチクルタンパクは不透明なため、この還元クチクルタンパクから得られるフィルムは、還元ケラチンタンパクから得られるフィルムのような透明性を有しないという問題もあった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記事情に鑑み、人毛、羊毛、羽毛などの高等動物体毛由来のタンパク質を還元して得られる還元タンパク質の製造方法の効率化と上記還元タンパク質の高品質化について鋭意検討を重ねた結果、高等動物体毛を水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤で還元し、還元ケラチンと還元クチクルとが混在したまま、還元剤の存在下で、ミキサーやホモジナイザーなどで細片化し、密栓容器に移して10～70℃で加温熟成させるか、または上記加温熟成後、細片化すると、還元クチクルを主成分とする不溶部の大

部分が液化し、この液状流動物を透析、塩析、沈殿などにより分離精製することにより、還元タンパクを生産性よく製造することができ、しかも得られた還元タンパクから作製されるフィルムが、透明度や膜強度に優れていることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0009】すなわち、高等動物体毛を上記のように水性媒体中で還元すると、還元された還元ケラチンは水性媒体中に溶解し、ケラチンを包んでいたキューティクルなどは不溶物として水性媒体中に存在するが、この混合液状物をミキサーやホモジナイザーなどで細片化し、密栓容器に移して加温して熱成させるか、または加温熱成した後、細片化すると、還元クチクルを主成分とする不溶物は徐々に溶解する。そこで、この不溶物が溶解して液化した液状流動物を透析、塩析または沈殿処理などの方法で、液状流動物中に含まれている還元剤、タンパク質変成剤、界面活性剤などを除去して精製すると、タンパク質が還元された状態を保持したまま、すなわち、還元したときに生成したチオール基がほぼ保持された状態で還元タンパクを得ることができる。

【0010】上記方法によれば、分子量が10,000～130,000のものを主成分とし、アミノ酸100残基当り4～16個のシステインを有する還元タンパクが得られる。そして、その収率は人間の毛髪や羊毛などを出発原料とする場合60～90%に達する。

【0011】ここで、上記の還元タンパクがアミノ酸100残基当り4～16個のシステインを有することと、還元タンパクがその還元状態をほぼ保持したまま、つまり還元により生成したチオール基をほぼ保持した状態で得られることとの関係について説明すると、次の通りである。高等動物体毛由来のタンパク質は、その含有物質の種類によって多少異なるが、アミノ酸分析すると、一般にアミノ酸100残基当り2～8個のシスチン（ハーフシスチンとしては4～16個）を含んでいる。そこで、このタンパク質を還元すると、シスチン中のジスルフィド結合（—S—S結合）が開裂してチオール基（SH基）になり、シスチンはシステインになる。

【0012】したがって、本発明により得られる還元タンパクは、高等動物体毛由来のタンパク質に応じて、アミノ酸100残基当り4～16個のシステインを有しており、これは還元タンパクが還元により生成したチオール基をほぼ保持した状態で得られたことに相当する。また、得られる還元タンパクの分子量範囲は、分子量分析の手段により異なるが、透析による分離精製法では約10,000～130,000、塩析または沈殿による分離精製法では約2,000～130,000である。

【0013】本発明において還元タンパクとは、還元工程を経て得られたものをいうが、その還元によりタンパク中のシスチンのすべてが還元されているということを意味するものではなく、タンパク中のシスチンの一部が還元されることなく残存しているものであってもよい。

そして、上記のようにして得られた還元タンパクは凍結乾燥法などの手段により粉末にしたり、あるいは必要に応じて少量の界面活性剤と酸化防止のための還元剤を添加した水またはアルコール水溶液などの水性媒体に溶解または分散することによって、還元タンパクの水性媒体分散物とすることができる。

【0014】上記還元タンパクは、ケラチン細胞およびクチクル細胞由来のタンパク質を還元処理してジスルフィド結合（S—S結合）をチオール基（SH基）へと変換したものであり、上記チオール基は反応性が高く、容易に酸化されてジスルフィド結合を再生するので、上記還元タンパクを酸化して重合させ、フィルム、シート、カプセル、スポンジ、筒などのタンパク質の高分子成形品にすることができ、また、その造膜性を利用して化粧品用配合剤として利用できる。

【0015】そして、上記還元タンパクを酸化重合させて得られる高分子は、ポリエチレンなどの石油系ポリマーとは異なり、生分解性を有しているため、上記のような還元タンパクから得られるフィルム、シート、カプセル、スポンジ、筒などの高分子成形品は、投棄された場合、土壤中の微生物によって速やかに分解されるので、自然環境の保護にも役立つという優れた特性を有している。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明において、還元タンパクを得るにあたり、出発原料として用いる高等動物体毛としては、ケラチンやクチクル細胞を含むものであればよく、たとえば、人毛（人間の毛髪）、羊毛、馬毛、牛毛などの獣毛、鶏などの鳥類の羽毛などが挙げられる。上記の水性媒体は、水単独か、または水と水混和性の有機溶媒との混合溶媒であってもよく、そのような混合溶媒を用いる場合は、含水率が50重量%以上のものが好ましく、特に含水率が80重量%以上のものが好ましい。上記水混和性の有機溶媒としては、たとえばメタノール、エタノールなどの低級脂肪族アルコールなどが挙げられる。

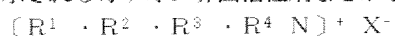
【0017】還元剤は、高等動物体毛由来のタンパク質中のジスルフィド結合を還元してチオール基に変換する作用をするものであり、この還元剤としては、たとえば2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、ジチオスレイトール、ジチオエリトリールなどのチオール化合物、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの有機リン化合物、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元能力を持つ無機化合物などが挙げられる。これらの還元剤の使用量は、高等動物体毛に対する割合で示すと、通常、高等動物体毛10gに対して0.02～0.5モルであることが好ましく、特に還元反応の効率と経済性を考慮すると、高等動物体毛10gに対して0.05～0.2モルが好ましい。

【0018】タンパク質変成剤は、高等動物体毛由来の

タンパク質中の水素結合を切断する作用を有するもので、その具体例としては、たとえば尿素、チオ尿素、グアニジン、アコ銅アンモニア錯体 ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{OH}]$ ) などが好適なものとして挙げられる。このタンパク質変成剤の使用にあたっては、タンパク質に対して溶解作用をもつ水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリ、塩化亜鉛、ヨウ化ナトリウム、臭化ナトリウムなどの無機塩を溶解助剤として用いてもよい。このタンパク質変成剤の濃度と使用量は、高等動物体毛由来のタンパク質の溶解性などを考慮して決定するのが適しているが、通常、高等動物体毛に対して3~10mol/l濃度のものを3~40倍重量、特に5~8mol/l濃度のものを5~20倍重量使用することが好ましい。

【0019】本発明において、還元工程は、上記のようなタンパク質変成剤の存在下、またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で行われるが、後者のように界面活性剤を共存させた場合は、還元速度が速くなり、高等動物体毛からの還元タンパクの抽出速度が向上する。上記界面活性剤としては、下記のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤のいずれも用いることができる。

【0020】アニオン界面活性剤としては、たとえばドデシル硫酸ナトリウム、ポリエチレングリコールラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホホク酸エステル塩などのアニオン界面活性剤が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、たとえば次式で示されるカチオン界面活性剤などが挙げられる。



〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  のうち1個または2個は直鎖もしくは分岐鎖を有する炭素数8~20のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、残余は水素原子、炭素数1~3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基またはベンジル基である。Xはハロゲン原子、炭素数1~2個のアルキル硫酸基またはアルキルピリジニウムハライドなどの芳香族四級アミン塩などである〕。

【0021】両性界面活性剤としては、たとえば脂肪族アミンのN-カルボキシメチル体、N-スルホアルキル化体、イミダゾリンスルホン酸などのベタイン系の両性界面活性剤（疎水基は主として炭素数12~14のアルキル基またはアシル基、対イオンはアルカリ金属などである）などが挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル型、脂肪酸エステル型、ポリエチレンイミン型、ポリグリセリンエーテル型、ポリグリセリンエステル型などのノニオン界面活性剤（疎水基は主として炭素数12~14のアルキル基またはアシル基である）などが挙げられる。

【0022】そして、この界面活性剤の還元工程での使

用量は、高等動物体毛の5~100重量%、特に5~50重量%が好ましい。界面活性剤としては、前記したように、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤のいずれも使用することができるが、なかでもアニオン界面活性剤、たとえばアルキル硫酸塩やポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩などが特に好ましい。

【0023】還元工程の具体的操作は、たとえば次のように行われる。すなわち、高等動物体毛をその全量が浸るに充分な5~40倍重量の3~10M (mol/l) のタンパク質変成剤水溶液、たとえば尿素の場合には5~8Mの尿素水溶液に浸漬し、還元剤または還元剤と界面活性剤を加えてから容器を密栓し、好ましくは室温~120℃で1~36時間加熱攪拌する。上記還元工程中または後記の細片化や熟成中あるいはその直後に、還元剤を含む反応混合物に超音波を照射すると、還元抽出作業を促進することができ、還元工程に要する時間を短縮することができる。超音波照射はプローブ型、浴槽型などの公知の超音波照射装置を用いることができる。超音波照射の強さは反応系の大きさにより異なるが、たとえば反応系の大きさが1リットル以下のときは出力50~200Wで充分である。

【0024】上記の還元工程を経て得られた液状流動物を還元剤が存在する状態でミキサーやホモジナイザーなどで細片化してスラリー状にし、密栓容器に移して密栓し、熟成させると、不透明な液状流動物は徐々に透明化してくる（なお、この細片化と熟成の操作順序は逆でもよい）。熟成温度は、低すぎると液状流動物の透明化が起らず、また、温度が高いと透明化の速度が速くなるので、50~100℃の温度で行うのが最適である。熟成に際しては密栓容器を振盪培養器などで振盪させて行うと熟成が速く進む。熟成時間は、熟成温度や熟成する量によっても異なるが、通常、1~30日である。この細片化や熟成は還元剤の存在下で行うので、この細片化や熟成の間も還元が進行する。そして、この細片化や熟成を経ることにより液状流動物が半透明化ないしは透明化する理由としては、高等動物体毛由来のタンパク質が還元されることにより、分子中に現れたチオール基が加水分解触媒作用を発揮して、クチクルのフラグメント化が起こり、可溶化が進むことによるものと考えられる。

【0025】つぎに、半透明化ないしは透明化した液状物は、透析、塩析、沈殿などにより分離精製される。たとえば、透析による分離精製処理においては、半透明ないしは透明化した液状流動物を分子量分画サイズ1万程度の透析チューブに移し、水に対して透析を行うが、透析中、還元タンパクのチオール基が酸化しないように還元剤を少量含有させた水を使用するのが好ましい。透析時の水温が高すぎると、液状流動物の着色が起こりやすいため、4~50℃で行うのが好ましい。

【0026】この透析により、残存しているタンパク質

変成剤や還元剤（界面活性剤を用いている場合は、その界面活性剤も）などの水可溶性物質が除去されるが、低分子量の還元ケラチンタンパクや低分子量の還元クチクルタンパクも除去されるため、高分子量の還元タンパクが得られる。上記のような透析により分離精製された還元タンパクは、半透明ないしは透明な溶液で、必要に応じて凍結乾燥法などにより粉末にするか、あるいはアンモニアなどで弱アルカリ（pH 8～9）にし、酸化防止のために還元剤を少量含有させて透明な水溶液にすることができる。

【0027】一方、塩析による分離精製処理は、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムなどの無機塩を上記細片化・熱成後の液状流動物に加えることによって行われる。この塩析にあたっては、上記液状流動物を塩酸などの酸を加えて弱酸性（pH 3～5、特に3.5付近が好適）にしておくことが好ましい。また、アセトン、メタノール、エタノールなどの極性有機溶媒を併用添加し、塩析の効果を高めるようにしてもよい。この塩析にあたっての無機塩の添加量は、上記熱成後の液状流動物に対して無機塩が0.1～2 Mの濃度になるようにするのが好ましい。塩析時の温度は0℃近辺から40℃の範囲が適しており、塩析に要する時間は長くても10分程度みておけば充分である。

【0028】また、沈殿による分離精製処理方法は、上記細片化・熱成後の液状流動物に対してアセトン、メタノール、エタノールなどの極性有機溶媒を添加することによって行われる。この沈殿による分離精製処理にあたっての極性有機溶媒の添加量は、溶媒の種類によっても異なるが、通常、極性有機溶媒の濃度が5～50重量%になるようにするのが好ましい。この沈殿による分離精製処理時の温度は、低いほど沈殿しやすく、0～20℃が適しており、沈殿に要する時間は長くても10分程度みておけば充分である。

【0029】上記塩析や沈殿による分離精製処理によって固形物として得られた還元タンパクは、水洗後、必要に応じて凍結乾燥法などにより粉末にするか、あるいはアンモニアなどで弱アルカリ（pH 8～9）にしつつ還元タンパクに対して5～50重量%の界面活性剤を含んだ水溶液（酸化防止のために還元剤を少量含有させてもよい）を加えて透明ないしは半透明の水溶性媒体分散液にすることができる。

【0030】上記のようにして得られた還元タンパクをアミノ酸分析すると、原料として使用したタンパク質によって若干変動するものの、アミノ酸100残基当りシステイン〔 $\text{—NH—CH(CH}_2\text{SH)CO—}$ 〕を4～16個有していて、そのチオール基（SH基）が空気中の酸素や酸化剤により容易に酸化され、ジスルフィド結合（ $\text{—S—S—}$ 結合）を生成して重合し、高分子化する。

【0031】上記還元タンパクは、液状で得られたものはそのまま、また、粉末化したものは水性媒体に分散

させて水性媒体分散液として、それらを適当な型、形状に流して乾燥すれば、フィルム、シート、カプセル、スポンジなどの所望のものに成形することができる。そして、上記の還元タンパクの高分子体は、ポリエチレンなどの生分解性のない石油系ポリマーとは異なり、生分解性を有していて、土壤中の微生物によって速やかに分解される。たとえば、厚さ0.03mm、横10mm、縦20mmのタンパクのフィルムを土壌中に埋蔵しておくと、25℃にて2～4カ月間で分解して消失する。したがって、使用後、投棄されることがあっても、土壤中の微生物によって分解されて消失するので、自然環境の保護に役立たせることができる。

【0032】また、上記還元タンパクを成形するにあたって、成形品に柔軟性を持たせるために、グリセリン、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどの可塑剤を用いることができる。

【0033】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例などにおいて、溶液や分散液などの濃度を示す%は重量%である。

【0034】実施例1

脱脂洗浄された羊毛20g、尿素80g（羊毛10gに対して0.67モル）、2-メルカプトエタノール20g（羊毛10gに対して0.12モル）、ドデシル硫酸ナトリウム10gおよび蒸留水100gを容器に入れて、60℃で24時間攪拌して還元を行った。

【0035】得られた反応混合物を還元剤が存在する状態でミキサー（Ika-Labortechnik社製 Ultra-Turrax T25、13500～20500rpm）で断続的に計5分間攪拌して細片化し、得られた液状流動物を再度容器に入れ、60℃で24時間振盪した。ついで、この液状流動物を透析用セロファンチューブ（ユニオンカーバイト社製 分子量分画約1万）に入れ、濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液3リットルで3回透析を繰り返して、半透明な水性スラリーを290g得た。得られた半透明水性スラリーは、凍結乾燥品の秤量結果から、10g当たり固形成分を0.63g含むことが判明した。

【0036】アミノ酸分析によれば、この半透明スラリーの成分は、アルギニンが6.7モル%、アスパラギン酸が5.3モル%、システイン+ハーフシステインが12.8モル%、グルタミン酸が11.7モル%、グリシンが7.1モル%、セリンが9.0モル%含まれていて、構成アミノ酸分布が原料の羊毛にほぼ一致していた。

【0037】また、この半透明スラリーを遠心分離して得られた上澄み液をSDS-ポリアクリルアミド電気泳動法で分子量分布を調べたところ、分子量は10,000から130,000の範囲にあり、羊毛ケラチン由来

のタンパク質を主体とする多種のタンパク質バンドが連続状の帯になって観察された。

#### 【0038】実施例2

脱脂洗浄された羊毛20g、尿素80g、2-メルカプトエタノール20g、ドデシル硫酸ナトリウム10gおよび蒸留水100gを容器に入れて、60℃で24時間攪拌して還元を行った。

【0039】得られた反応混合物を還元剤が存在する状態でミキサー（Ika-Labortechnik社製

Ultra-Turrax T25、13500-20500rpm）で断続的に計5分間攪拌して細片化し、さらに窒素ガス下にて、短針（プローブ）型超音波装置により200W/cm<sup>2</sup>、50℃で、延べ30分間超音波処理した。得られた液状流動物を再度容器に入れ、60℃で24時間振盪した。ついで、この液状流動物を透析用セロファンチューブ（ユニオンカーバイト社製 分子量分画約1万）に入れ、濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液5リットルで3回透析を繰り返し、半透明な水性スラリーを250g得た。得られた半透明水性スラリーは、凍結乾燥品の秤量結果から、10g当たり固形成分を0.66g含むことが判明した。

【0040】アミノ酸分析によれば、この半透明スラリーの成分は、アルギニンが6.4モル%、アスパラギン酸が5.1モル%、システイン+ハーフシスチンが11.7モル%、グルタミン酸が11.0モル%、グリシンが7.1モル%、セリンが8.4モル%含まれていて、その構成アミノ酸分布が原料の羊毛にはほぼ一致していた。

【0041】また、この半透明スラリーを遠心分離して得られた上澄み液をSDS-ポリアクリルアミド電気泳動法で分子量分布を調べたところ、分子量は10,000から130,000の範囲にあり、羊毛ケラチン由来のタンパク質を主体とする多種のタンパク質バンドが連続状の帯になって観察された。

#### 【0042】実施例3

実施例1と同様に、羊毛を還元し、かつ細片化と熟成を

して得られた液状流動物を、室温にて、6N塩酸でpH5に調整し、この液状流動物に飽和硫酸アンモニウム水溶液40gを添加し、室温で10分間放置した。この液状流動物を遠心分離して上澄みを捨て、沈積したタンパク成分に濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液100gを加えて攪拌と遠心分離による洗浄操作を3回繰り返してタンパク成分を洗浄し、洗浄後に濃度0.2%の2-メルカプトエタノールを加えて全体を250gとした。得られた半透明スラリーは、凍結乾燥品の秤量結果から、10g当たり固形成分を0.64g含むことが判明した。

【0043】アミノ酸分析によれば、この半透明スラリーの成分は、実施例1の場合と同様な組成を示し、また、このスラリーを遠心分離して得られた上澄み液は、SDS-ポリアクリルアミド電気泳動法で分子量分布を調べたところ実施例1の場合と同様に分子量が10,000から130,000の範囲にあった。

#### 【0044】試験例1

実施例1で調製した半透明スラリーを凍結乾燥して得られた粉体1.7gに、蟻酸12gを加えて溶解し、ほぼ無色透明な羊毛の蟻酸溶液（タンパク濃度約14%）を得た。

【0045】この溶液を水平なポリプロピレン板に展開して室温にて乾燥し、ついで80℃で15分間加熱処理し、ポリプロピレン板から剥がして透明なフィルムを得たのち、該フィルムをメタノール浴、グリセリン-水浴（重量比1:9）にそれぞれ10分間浸漬し、室温で24時間乾燥した。このフィルムの40cm<sup>2</sup>を引張り試験機（今田製作所製 形式SV55）により、相対湿度65%、引張り速度20mm/minの条件下で、最大破断強度およびヤング率を測定した。

【0046】また、3cm×3cm（相対湿度65%時）の正方形のフィルムを常温水に1時間浸漬し、湿った状態のままで試験片の長さを測定し、下記式によりフィルムの膨潤度を求めた。

#### 【0047】

膨潤後の長さ-膨潤前の長さ

$$\text{膨潤度（長さ％）} = \frac{\text{膨潤後の長さ} - \text{膨潤前の長さ}}{\text{膨潤前の長さ}} \times 100$$

膨潤後の長さ

【0048】さらに、このフィルムの水（30℃）、沸騰水、メタノール（30℃）、ジメチルホルムアミド（30℃）およびジメチルスルフォキシド（30℃）に対する溶解性を下記式により求めた。処理は、沸騰水に対してはフィルムを10分間浸漬することによって行

い、水、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシドに対しては、それぞれフィルムを30℃で24時間浸漬することによって行った。なお、重量は処理前および処理後の試験片を水洗後、30℃にて24時間乾燥した後に測定した。

処理後の重量

$$\text{溶解性（％）} = \frac{\text{処理後の重量} - \text{処理前の重量}}{\text{処理前の重量}} \times 100$$

処理前の重量

【0049】それらの結果を表1に示す。

【表1】

【0050】

|                                     | 実施例1のフィルム |
|-------------------------------------|-----------|
| フィルムの厚さ ( $\mu\text{m}$ )           | 55        |
| フィルムの重量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) | 5.1       |
| 最大破断強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )  | 780       |
| ヤング率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )    | 5500      |
| 膨潤度 (長さ%)                           | 30        |
| 溶解性 (%)                             |           |
| 水                                   | 0         |
| 沸騰水                                 | 0         |
| メタノール                               | 0         |
| ジメチルホルムアミド                          | 0         |
| ジメチルスルフォキシド                         | 0         |

【0051】表1に示すように、実施例1の半透明スラリーと蟻酸より作製したフィルムは、最大破断強度が $780\text{kg}/\text{cm}^2$ で、ヤング率が $5500\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、実用上十分な機械的強度を有していた。

【0052】また、このフィルムは常温の水に対して30%の膨潤度を示し、水に不溶で膜形状を保っていた。さらに、このフィルムは、試験した各種有機溶媒に対して溶解せず（溶解性0%）、すなわち、これらの溶媒に不溶で、これらの溶媒中で溶解することなく使用できることが明らかにされた。

#### 【0053】試験例2

実施例1～3で調製した半透明スラリーのそれぞれ10gにグリセリン0.15gを加え、それらをそれぞれ別々に水平なポリプロピレン板に展開して室温にて乾燥

し、ついで $60^\circ\text{C}$ で15分間加熱処理し、ポリプロピレン板から剥がして半透明なフィルムを得た。

【0054】これらのフィルムの $40\text{cm}^2$ について、試験例1と同様の引張り試験機を用いて、最大破断強度およびヤング率を測定した。

【0055】また、それぞれ試験例1と同様に $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ の正形状のフィルムを常温水に1時間浸漬し、試験例1と同様にフィルムの膨潤度を求めた。さらに、これらのフィルムの水、沸騰水、メタノール、ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルフォキシドに対する溶解性を試験例1と同様に調べた。それらの結果を表2に示す。

#### 【0056】

#### 【表2】



|                                     | 実施例1の<br>フィルム | 実施例2の<br>フィルム | 実施例3の<br>フィルム |
|-------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| フィルムの厚さ ( $\mu\text{m}$ )           | 43            | 70            | 45            |
| タンパク量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) ※ | 5.0           | 8.0           | 5.5           |
| 最大破断強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )  | 600           | 1050          | 980           |
| ヤング率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )    | 5500          | 7000          | 6000          |
| 膨潤度 (長さ%)                           | 20            | 10            | 20            |
| 溶解性 (%)                             |               |               |               |
| 水                                   | 0             | 0             | 0             |
| 沸騰水                                 | 0             | 0             | 0             |
| メタノール                               | 0             | 0             | 0             |
| ジメチルホルムアミド                          | 0             | 0             | 0             |
| ジメチルスルフォキシド                         | 0             | 0             | 0             |

※：フィルム重量のうち、20%を占めるグリセロール分を含む

【0057】表2に示すように、実施例1～3の半透明スラリーとグリセリンから作製したフィルムは、最大破断強度がそれぞれ $600\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $1050\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $980\text{kg}/\text{cm}^2$ で、ヤング率がそれぞれ $5500\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $7000\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $6000\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、実用上十分な機械的強度を有していた。

【0058】また、これらのフィルムはそれぞれ水に対して20%、10%、20%の膨潤度を示し、水に不溶で膜形状を保っていた。さらに、これらのフィルムは、試験した各種溶媒に対して溶解せず（溶解性0%）、すなわち、これらの溶媒に不溶で、これらの溶媒中でも溶解することなく使用できることが明らかにされていた。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、高分子量成分が多く、かつ架橋可能なチオール基を有する還元タンパクを製造することができる。

【0060】そして、得られた還元タンパクは、架橋可能なチオール基を有することと、高分子量成分が多いという特性を利用して、たとえば、フィルム、シート、カプセル、スポンジ、筒などの高分子成形品を作製することができる。

【0061】上記還元タンパクの高分子体は、生分解性を有していて、上記還元タンパクを原料として作製された高分子成形品は、投棄された場合、微生物によって分解するので、自然環境の保護に役立つ。